

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 2 7 3 8 6 1

(43) 【公開日】 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 0 月 8 日

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(51) 【国際特許分類第 6 版】 H05B 33/14
C09K 11/06 610
660

【F I】 H05B 33/14 B C09K 11/06 610 660

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】 O L

【全頁数】 7

(21) 【出願番号】 特願平 1 0 - 7 6 0 4 1

(22) 【出願日】 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 2 4 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 0 0 4 4

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(72) 【発明者】

【氏名】 寺國 真二

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 浅利 悟郎

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 273861

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) October 8 day

(54) [Title of Invention] ORGANIC ELECTROLUMINE SCENT ELEMENT

(51) [International Patent Classification-6th Edition] H05B 33/14 C09K 11/06 610 660

[FI] H05B 33/14 B C09K 11/06 610 660

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 5

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 7

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10 - 76041

(22) [Application Date] 1998 (1998) March 24 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000000044

[Name] ASAHI GLASS CO. LTD. (DB 69-055-3888)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-1-2

(72) [Inventor]

[Name] Terazono Shinji

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Hazawa-cho 1150 Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888)

(72) [Inventor]

[Name] Asari Goro

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Hazawa-cho 1150 Asahi Glass Co. Ltd.

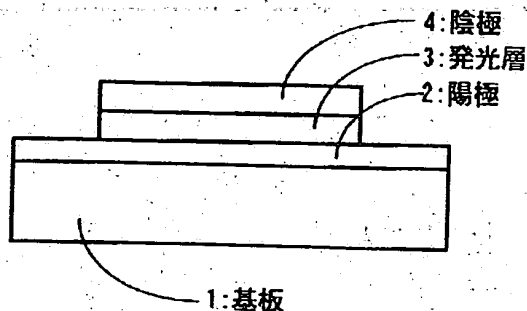
(72) 【発明者】

【氏名】 高橋 亮

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1
(57) 【要約】

【課題】 長期にわたり安定な発光特性が維持できる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 陽極 2、発光層 3、陰極 4 を有し、発光層 3 中に有機発光性物質として 8-オキシキノリン系錯体を含み、さらに 9, 10-ジフェニルアントラセン系化合物及び／又はルブレン系化合物 0.01~30 モル%を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも陽極と、有機発光性物質として 8-オキシキノリン系錯体を含む発光層と、陰極とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、9, 10-ジフェニルアントラセン系化合物及びルブレン系化合物からなる群から選ばれる 1 つ以上の化合物を発光層中に 0.01~30 モル%含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 発光層中に、さらに蛍光性有機材料を 0.01~30 モル%含有する請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 蛍光性有機材料が、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン誘導体、ピラン誘導体、及びニールレッド誘導体からなる群から選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(DB 69-055-3888)

(72) [Inventor]

[Name] Takahashi Akira

(57) [Abstract]

[Problem] Stability organic electroluminescent element which can maintain light emission characteristic is offered over the long period.

[Means of Solution] It possesses anode 2, luminescent layer 3 and cathode 4, it includes 8-oxy quinoline complex in luminescent layer 3 as organic luminescent substance, furthermore includes 9,10-di phenyl anthracene compound and/or rubrene compound 0.01 to 30 mole%.

[Claim(s)]

[Claim 1] At least compound of one or more which is chosen from 9,10-di phenyl anthracene compound and group which consists of rubrene compound in organic electroluminescent element which possesses with luminescent layer and cathode which include 8-oxy quinoline complex as the anode and organic luminescent substance, in luminescent layer 0.01 to 30 mole% organic electroluminescent element which designates that it contains as feature.

[Claim 2] In luminescent layer, furthermore organic electroluminescent element which is stated in Claim 1 which the fluorescence organic material 0.01 to 30 mole% is contained.

[Claim 3] Fluorescence organic material, organic electroluminescent element which is stated in Claim 2 which is a compound of the one kind or more which is chosen from group which consists of coumarin derivative, the quinacridone derivative, perylene derivative, pyran derivative, and Nile Red derivative.

【請求項4】発光層と陽極との間に正孔輸送層を有する請求項1、2又は3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】発光層と陰極との間に電子輸送層を有する請求項1、2、3又は4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[発明の詳細な説明]

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、フラットディスプレイや平面光源などに使用される有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

[0002]

【従来の技術】近年の情報通信分野における急速な技術開発の進展に伴い、CRTに代わるフラットディスプレイに大きな期待が寄せられている。なかでもエレクトロルミネッセンス素子（以下EL素子という）は、高速応答性、視認性、輝度などの点に優れるため盛んに研究が行われている。

【0003】現在、実用化されているZnS/Mn系の無機EL素子では、駆動電圧が100V程度と高く、充分な輝度も得られないなどの問題がある。一方、有機蛍光物質の電界発光は古くから知られ、アントラセン単結晶などを使用した多くの研究が行われたが、駆動電圧が高く発光輝度も低いことから実用的なデバイスの開発までには至らなかった。

【0004】しかし、1987年に米国コダック社のTangらによって発表された有機EL素子は、10V以下の直流低電圧駆動ができ、1000cd/m²と高い輝度が得られ、発光効率も1.5lm/Wと優れていた(Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987))。

【0005】さらに、Tangらは、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体（以下ALQという）からなる発光層中に、蛍光量子収率の高いクマリン誘導体やピラン誘導体（以下DCMという）の蛍光性色素を微量ドーブ（混入）したホスト-ゲスト系の素子を作製した(J. Appl. Phys., 65, 3610(1989))。この素子では、ALQの中に低濃度で蛍光性色素をドーブすることにより、効率よく発光し、発光効率は1.5~2倍に向上している。

[Claim 4] Organic electroluminescent element which is stated in Claim 1, 2 or 3 which possesses positive hole transport layer with the luminescent layer and anode.

[Claim 5] Organic electroluminescent element which is stated in Claim 1, 2, 3 or 4 which possesses electron transport layer with the luminescent layer and cathode.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards organic electroluminescent element which is used for flat display and planar light source etc.

[0002]

[Prior Art] Big expectation is moved aside to flat display which is substituted to the CRT attendant upon development of quick technological development in the information communication field of recent years. As for electroluminescent element (electroluminescent element below you call), because it is superior in high speed responsiveness, visual recognition and brightness or other point, research is done actively even among them.

[0003] Presently, with inorganic electroluminescent element of ZnS / Mn type which is utilized, the drive voltage 100V extent is high, there is a or other problem where either satisfactory luminance is not acquired. On one hand, electroluminescence of organic phosphor was known for a long time, used the anthracene single crystal etc many researches were done, but drive voltage to be high did not reach to development of practical device from fact that also the light emission luminance is low.

[0004] But, direct current low voltage drive of 10 V or less could do organic electroluminescent element which is announced by the Tang and others of United States Kodak corporation, in 1987, 1000 cd/m² the high luminance was acquired, also light emission efficiency was superior 1.5 lm/W, (Applied Physics Letters, 51, 913(1987)).

[0005] Furthermore, Tang and others in luminescent layer which consists of the tris (8 - quinolinolato) aluminum (III) complex (ALQ below you call), fluorescence dye of coumarin derivative and pyran derivative (DCM below you call) where fluorescence quantum yield is high trace amount doped produced element of host - guest type (Mixture) (Journal of Applied Physics (0021-8979, JAPIAU), 65, 3610(1989)). With this element, light emission it does efficiently in ALQ by the doped doing fluorescence dye with low concentration, light emission efficiency has improved in

【0006】蛍光性色素としてDCMを使用した場合には、DCMからの赤色の発光が得られている。これらの発表により、無機EL素子に比較し低電圧での駆動、有機分子の設計による多色化など長所が示されたことで、新規有機材料、新規陰極材料など数多くの有機EL素子の研究が行われるようになった。

【0007】Tangらの発表以降、多くの研究機関で実用レベルでの開発が行われ、連続駆動寿命の点においても100cd/m²程度の輝度であれば、1万時間の連続駆動が達成されている（応用物理, 66(2), 109(1997)）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光効率が優れ、かつ、長期にわたって安定した発光が行える有機EL素子を提供することにある。また、フルカラー表示に応用可能な、特に橙色～赤色の発光を有する有機EL素子であって、発光効率が優れ、かつ、長期にわたって安定した発光が行える有機EL素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも陽極と、有機発光性物質として8-オキシキノリン系錯体を含む発光層と、陰極とを有する有機EL素子において、9、10-ジフェニルアントラセン系化合物及びルブレン系化合物からなる群から選ばれる1つ以上の化合物を発光層中に0.01～30モル%含有することを特徴とする有機EL素子を提供する。

【0010】また、発光層中に、さらに蛍光性有機材料を0.01～30モル%含有する上記有機EL素子を提供する。また、蛍光性有機材料が、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、ベリレン誘導体、ピラン誘導体、及びニールレッド誘導体からなる群から選ばれる1種以上の化合物である上記有機EL素子を提供する。また、発光層と陽極との間に正孔輸送層を有する上記有機EL素子を提供する。また、発光層と陰極との間に電子輸送層を有する上記有機EL素子を提供する。

the 1.5 to 2 times.

[0006] When DCM is used as fluorescence dye, light emission of red color from the DCM is acquired. By these announcements, by comparison with inorganic electroluminescent element such as driven with low voltage research of organic electroluminescent element is done many and making multicolored due to the design of organic molecule by fact that strength is shown, such as novel organic material and novel cathode material it reached point where.

[0007] After announcing Tang and others, development with practical level is done with many research organization, if it is a luminance of 100 cd/m² extent at point of continuous drive lifetime, continuous drive of 10,000 time is achieved, (Oyobutsuri (Applied Physics), 66(2), 109(1997)).

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] It is to offer or organic electroluminescent element which can do light emitting where objective of this invention is superior in light emission efficiency, at same time, stabilizes over the long period. In addition, being a organic electroluminescent element which possesses light emitting of applicable and the especially amber color to red color in full color display, it is to offer organic electroluminescent element which can do light emitting which is superior in light emission efficiency, at same time, it stabilizes over long period.

[0009]

[Means to Solve the Problems] This invention compound of one or more which is chosen from 9,10-di phenyl anthracene compound and group which consists of rubrene compound in organic electroluminescent element which possesses with luminescent layer and cathode which include 8 - oxy quinoline complex at least as anode and organic luminescent substance, 0.01 to 30 mole% offers organic electroluminescent element which designates that it contains as feature in luminescent layer.

[0010] In addition, in luminescent layer, furthermore above-mentioned organic electroluminescent element which the fluorescence organic material 0.01 to 30 mole% is contained is offered. In addition, fluorescence organic material, offers above-mentioned organic electroluminescent element which is a compound of one kind or more which is chosen from group which consists of the coumarin derivative, quinacridone derivative, perylene derivative, pyran derivative, and Nile Red derivative. In addition, above-mentioned organic electroluminescent element which possesses positive hole transport layer with the luminescent layer

【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、陽極と陰極との間に挟まれている8-オキシキノリン系錯体を有機発光性物質として含む発光層が、9,10-ジフェニルアントラセン系化合物及びフルレン系化合物からなる群から選ばれる1つ以上の化合物を0.01~30モル%含有するようにされる。これにより、発光効率に優れるとともに、長期にわたって安定した発光が行える有機EL素子が得られる。

【0012】図1は、本発明の有機EL素子の基本的な構成の側面図であり、図2はその応用例の側面図である。図1において、1は基板、2は陽極、3は有機発光性物質を含む発光層、4は陰極を示す。図2は、陽極2と発光層3の間に正孔輸送層5と界面層6とを設け、陰極4と発光層3の間に電子輸送層7を設けたところを示す。

【0013】本発明における基板1は、有機EL素子の支持体であり、ガラス、プラスチック等の透明な基板が一般的には使用される。プラスチックの場合には、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリサルホンなどが好ましい。基板1上には、陽極2としての透明電極が設けられる。この透明電極としては、通常、インジウムスズ酸化物（ITO）薄膜、スズ酸化物の膜を使用できる。また、仕事関数の大きいアルミニウム、金等の金属、ヨウ化銅などの無機導電性物質、ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子により構成されてもよい。

【0014】この陽極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法等が一般的であるが、導電性高分子の場合には適当なバインダとの溶液を基板上に塗布したり、電解重合により直接基板上に薄膜を作製できる。陽極の膜厚は、必要とする透明性に依存するが、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上であり、この場合の膜厚は、5~1000nm、好ましくは10~500nmである。

【0015】陽極2の上には発光層3が設けられる。発光層3の膜厚は、通常10~200nmであり、好ましくは20~80nmである。この発光層に用いられる有機発光性物質としては、蛍光量子収率が高く、陰極4からの電子注入効率が高く、さらに電子移動度

and anode is offered. In addition, above-mentioned organic electroluminescent element which possesses electron transport layer with the luminescent layer and cathode is offered.

【0011】

[Embodiment of Invention] With this invention, luminescent layer which includes 8-oxy quinoline complex which is put between with anode and cathode as organic luminescent substance, 0.01 to 30 mole% tries to contain compound of one or more which is chosen from 9,10-diphenyl anthracene compound and group which consists of rubrene compound. Because of this, as it is superior in light emission efficiency, organic electroluminescent element which can do light emission which is stabilized over long period is acquired.

【0012】Figure 1 is side view of basic constitution of organic electroluminescent element of this invention, the Figure 2 is side view of application example. In Figure 1, as for 1 as for substrate and 2 as for the anode and 3 as for luminescent layer and 4 which includes the organic luminescent substance cathode is shown. Figure 2 provides with anode 2 and positive hole transport layer 5 and interfacial layer 6 between the luminescent layer 3, shows place where electron transport layer 7 is provided between the cathode 4 and luminescent layer 3.

【0013】Substrate 1 in this invention is support of organic electroluminescent element, glass and the plastic or other transparent substrate are used generally. In case of plastic, polycarbonate, poly methacrylate and polysulfone etc are desirable. It can provide transparent electrode as anode 2 on substrate 1. As this transparent electrode, film of indium tin oxide (ITO) thin film and tin oxide can usually be used. In addition, it is possible to be constituted by aluminum, gold or other metal, the copper iodide or other inorganic electrically conductive substance, poly (3-methyl thiophene), polypyrrole and polyaniline or other conductive polymer where work function is large.

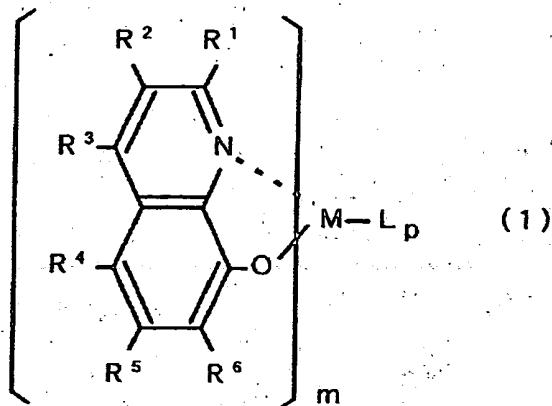
【0014】As preparation method of this anode, vacuum vapor deposition method and sputtering method etc are general, but in case of conductive polymer solution of suitable binder can be applied on the substrate, thin film can be produced directly on substrate with electrolytic polymerization. film thickness of anode depends on transparency which is needed, but the transmittance of visible light is 60% or higher and preferably 80% or higher, film thickness in this case, is 5 to 1000 nm and preferably 10 to 500 nm.

【0015】It can provide luminescent layer 3 on anode 2. film thickness of luminescent layer 3 is 10 to 200 nm usually, is preferably 20 to 80 nm. fluorescence quantum yield is high, electron injection efficiency from cathode 4 high, furthermore the compound where

が高い化合物が有効であり、本発明においては8-オキシキノリン系錯体を使用される。この8-オキシキノリン系錯体としては、具体的には下記式(1)で表される化合物が使用される。

[0016]

[化1]



【0017】式(1)中、R¹～R⁶は独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、シアノ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、アシル基、アラルキル基、又はアルキルアミノ基を、Mは金属原子を、mは1～3の整数を、Lはアルコキシ基又はアリールオキシ基を、pは0～2の整数を、夫々表す。それらの基の水素原子の一部がハロゲン原子に置換されていてもよく、炭素炭素結合間に酸素原子が挿入されていてもよい。

【0018】この8-オキシキノリン系錯体の金属原子Mとしては、リチウム、銀、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、イットリウム、スカンジウム、ランタン、鉛、ジルコニウム、マンガン、ルテチウムなどがある。なかでも高い蛍光量子収率を有するリチウム、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、スカンジウムを中心金属として有する錯体が好ましい。

【0019】本発明では、上記発光層内に9,10-ジフェニルアントラセン系化合物及びルブレン系化合物からなる群から選ばれる1つ以上の化合物を含む。この9,10-ジフェニルアントラセン系化合物としては、具体的には下記式(2)で表される化合物があり、ルブレン系化合物としては、具体的には下記式(3)

electron mobility is high effective as organic luminescent substance which is used for this luminescent layer, it regards to this invention and 8-oxy quinoline complex is used. As this 8-oxy quinoline complex, compound which is displayed concretely with the below-mentioned Formula (1) is used.

[0016]

[Chemical Formula 1]

【0017】In Formula (1), as for R¹ to R⁶ hydrogen atom, halogen atom, nitro group, the hydroxy group, cyano group, carbon number 1 to 12 alkyl group, carbon number 1 to 12 alkoxy group, aryl group, aryloxy group, the aryl amino group, acyl group, aralkyl group, or alkyl amino group, as for M the metal atom, as for m integer of 1 to 3, as for L the alkoxy group or aryloxy group, integer of 0 to 2, respectively you display the p in independence. Portion of hydrogen atom of those bases to halogen atom may be inserted the oxygen atom between optionally substitutable and carbon-carbon bond.

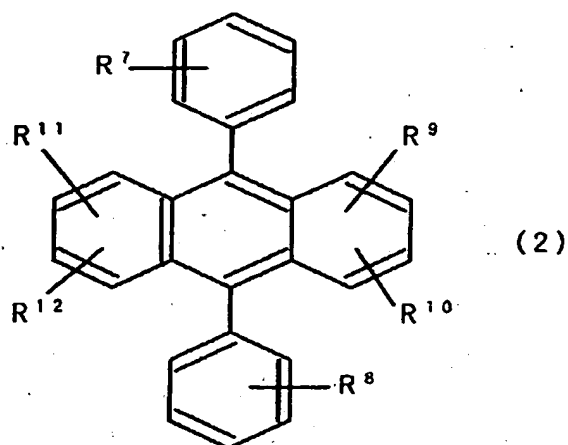
【0018】As metal atom M of this 8-oxy quinoline complex, there is a lithium, a silver, a beryllium, a magnesium, a calcium, a strontium, a zinc, a cadmium, a aluminum, a gallium, a indium, a thallium, a yttrium, a scandium, a lanthanum, a lead, a zirconium, a manganese and a lutetium etc. lithium which possesses high fluorescence quantum yield even among them and complex which possesses beryllium, magnesium, aluminum, zinc and the scandium as center metal are desirable.

【0019】With this invention, compound of one or more which inside the above-mentioned luminescent layer is chosen from 9,10-di phenyl anthracene compound and group which consists of rubrene compound is included. As this 9,10-di phenyl anthracene compound, there is a compound which is displayed concretely with below-

3) で表される化合物がある。

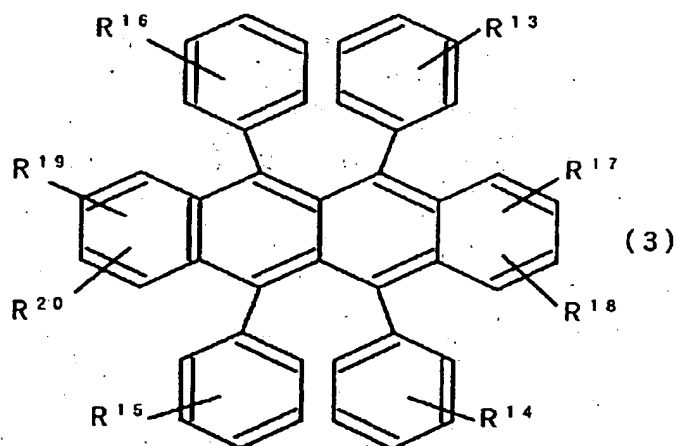
[0020]

[化2]



[0021]

[化3]



【0022】式(2)及び式(3)中、R⁷～R²⁰は独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、又はアラルキル基を表す。それらの基の水素原子の一部がハロゲン原子に置換されていてもよく、炭素炭素結合間に酸素原子が挿入されていてもよい。

【0023】これらを用いることにより、8-オキシキノリン系錯体を用いた発光層の連続駆動において電圧上昇と輝度低下を抑制できる。これは、発光層内のキャリアの蓄積による非発光性の再結合を抑制して

mentioned Formula (2), there is a compound which is displayed concretely with below-mentioned Formula (3) as rubrene compound.

[0020]

[Chemical Formula 2]

[0021]

[Chemical Formula 3]

[0022] In Formula (2) and Formula (3), R⁷ to R²⁰ displays hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, the alkoxy group, aryl group, aryloxy group, acyl group, or aralkyl group in independence. Portion of hydrogen atom of those bases to halogen atom may be inserted the oxygen atom between optionally substitutable and carbon-carbon bond.

[0023] Voltage increase and luminance decrease can be controlled in continuous drive of the luminescent layer which uses 8-oxy quinoline complex by using these. This is presumed that recombination of non-luminescent

いると推測される。これらの9, 10-ジフェニルアントラセン系化合物及び／又はルブレン系化合物は、少量でもかなり効果はあるが、発光層内において0.01~30モル%とされ、好ましくは0.5~10モル%とされる。0.01モル%以上では励起子の形成効率の低下抑制が高くなり、30モル%以下では濃度消光による発光輝度の低下や電子の注入障壁の増加による駆動電圧の上昇がきわめて少なくなる。

【0024】本発明では、素子の発光効率を向上させるとともにフルカラー表示を可能とする方法として、有機発光層中に別の蛍光量子収率の高い蛍光性有機材料をドーピングすることもできる。このようなドーピングする有機材料としては、公知の蛍光性有機材料を使用できる。

【0025】例えば、スチルベン誘導体、オキサゾール誘導体、シアニン誘導体、キサンテン誘導体、オキサジン誘導体、クマリン誘導体、アクリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン誘導体（特開平3-791）、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノスチリル-4H-ピラン（DCM1）誘導体、ユーロピウム(III)錯体（Chem.Lett., 1991, 1267）、亜鉛ポルフィリン誘導体、ローダミン誘導体（特開平8-286033）、ピオラントロン誘導体（特開平7-90259）、ニールレッド誘導体、ビス（2-スチリル-8-キノリノラト）亜鉛(II)錯体（Chem.Lett., 1997, 633）などを幅広く使用できる。このような蛍光性有機材料の濃度としては、発光層内において0.01~30モル%とされることが好ましい。

【0026】本発明における蛍光性有機材料としては、発光効率の優れた素子を得るために、蛍光量子収率の高いクマリン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン誘導体、ピラン誘導体、及びニールレッド誘導体からなる群から選ばれる1種以上の化合物が好ましい。なかでも、この蛍光性有機材料として蛍光極大波長が560~720nmのペリレン誘導体、ピラン誘導体、及びニールレッド誘導体なる群から選ばれる1種以上の化合物を用いることにより、従来長寿命が得られにくかった橙色~赤色の発光が長寿命で得られ、フルカラーのEL素子が可能になる。

【0027】本発明において、陽極2と発光層3の間

which is due to the accumulation of carrier inside luminescent layer is controlled. As for these 9,10-di phenyl anthracene compound and/or rubrene compound, considerably there is an effect even with trace, but it makes 0.01 to 30 mole% in inside luminescent layer, makes the preferably 0.5 to 10 mole%. With 0.01 mole% or greater decrease inhibition of formation efficiency of exciton becomes high, with the 30 mole % or less decrease of light emission luminance with concentration quenching and rise of drive voltage with increase of fill barrier of electron quite decreases.

【0024】 With this invention, dope fluorescence organic material whose another fluorescence quantum yield is high in the organic luminescent layer as it improves, light emission efficiency of element as method which makes the full color display possible, also it is possible to do. fluorescence organic material of public knowledge can be used as organic material which this kind of dope is done.

【0025】 For example stilbene derivative, oxazole derivative, cyanine derivative, xanthene derivative, oxazine derivative, coumarin derivative, the acridine derivative, quinacridone derivative, perylene derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-791) and 4-di cyano methylene - 2 - methyl - 6 - p-di methylamino styryl - 4H - pyran (DCM1) derivative, the europium (III) complex (Chemistry Letters (0366-7022, CMLTAG), 1991, 1267), zinc porphyrin derivative, rhodamine derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-286033), violanthrone derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-90259), Nile Red derivative and bis (2-styryl - 8 - quinolinolato) zinc (II) complex (Chemistry Letters (0366-7022, CMLTAG), 1997, 633) etc can be used widely. As concentration of this kind of fluorescence organic material, it is desirable to make 0.01 to 30 mole%, in inside luminescent layer.

【0026】 In order to obtain element where light emission efficiency is superior as fluorescence organic material in this invention, compound of one kind or more which is chosen from group which consists of coumarin derivative, quinacridone derivative, perylene derivative, pyran derivative, the Nile Red derivative where fluorescence quantum yield is high is desirable. Even among them, light emission of amber to red color which long life is difficult to be acquired until recently fluorescence peak wavelength perylene derivative of 560 to 720 nm, by using compound of one kind or more which is chosen from group which becomes pyran derivative, and Nile Red derivative as this fluorescence organic material, is acquired with long life, electroluminescent element of full color becomes possible.

【0027】 Regarding to this invention, it is possible between

には、必要に応じて正孔輸送層5を設けることができる。この正孔輸送材料としては、陽極2からの注入障壁が低く、さらに正孔移動度が高い材料が使用できる。

【0028】このような正孔輸送材料としては、公知の正孔輸送材料を使用できる。例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(以下TPDという)や1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の芳香族ジアミン系化合物、ヒドラゾン化合物(特開平2-311591)を使用できる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾールやポリシランのような高分子材料も好ましく使用できる(Appl. Phys. Lett., 59, 2760(1991))。

【0029】この正孔輸送材料の薄膜の作製方法としては、真空蒸着法、ディップ法、スピコート法、LB法等の種々の方法が適用できる。ピンホール等の欠陥のないサブミクロンオーダーの均一な薄膜を作製するためには、特に、真空蒸着法、スピコート法が好ましい。

【0030】スピコート法の場合には、正孔のトラップとならないバインダ樹脂をコート溶液に溶解して使用できる。このようなバインダ樹脂としては、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート、ポリエステル等が挙げられる。バインダ樹脂の含有量は、正孔移動度を低下させない10~50重量%が好ましい。

【0031】正孔輸送層の材料としては、上記有機物質だけではなく、金属カルコゲン化物、金属ハロゲン化物、金属炭化物、ニッケル酸化物、鉛酸化物、銅沃化物、鉛硫化合物等の*p*型化合物半導体や*p*型水素化非晶質シリコン、*p*型水素化非晶質炭化シリコン等も使用できる。

【0032】このような無機物質の正孔輸送層は、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法等、通常の公知の手法により作製できる。有機物質、無機物質いずれを使用した場合においても正孔輸送層の膜厚は、通常、10~200nmであり、好ましくは20~80nmである。

【0033】本発明においては、陽極2と正孔輸送層5との間に、リーク電流の防止、正孔注入障壁の低減、密着性向上等のために、界面層6を設けてもよい。このような界面層材料としては、トリフェニルアミンの誘導体である4, 4', 4"-トリリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニル

anode 2 and luminescent layer 3 to provide according to need positive hole transport layer 5. As this positive hole transporting material, fill barrier from anode 2 is low, furthermore can use material where degree of positive hole transport is high.

[0028] As this kind of positive hole transporting material, positive hole transporting material of public knowledge can be used. for example N, N'-di phenyl - N, N' - bis (3 - methylphenyl) - 1, 1' - biphenyl - 4, 4' - di amine (TPD below you call) and 1, 1' - bis (4 - di - *p* - tolyl amino phenyl) cyclohexane or other aromatic diamine compound, hydrazone compound (Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 31 1591) can be used. In addition, you can use also polymeric material like poly-N-vinyl carbazole and poly silane desirably (Applied Physics Letters, 59, 2760(1991)).

[0029] As preparation method of thin film of this positive hole transporting material, it can apply vacuum vapor deposition method, the dip method, spin coating method and LB method or other various methods. In order to produce uniform thin film of submicron order which does not have the pinhole or other defect, especially, vacuum vapor deposition method and spin coating method are desirable.

[0030] In case of spin coating method, melting binder resin which does not become the trap of positive hole in coating solution, you can use. As this kind of binder resin, you can list polyether sulfone, polycarbonate and polyester etc. As for content of binder resin, degree of positive hole transport 10 to 50 weight % which does not decrease is desirable.

[0031] As material of positive hole transport layer, not only above-mentioned organic substance, you can use also metal chalcogenide, metal halide, metal carbide, nickel oxide, lead oxide, the copper iodide, lead sulfide or other rendering *p*-type compound semiconductor and *p*-type hydrogenation amorphous silicon and *p*-type hydrogenation amorphous silicon carbide etc.

[0032] It can produce positive hole transport layer of this kind of inorganic substance, with, technique of the conventional public knowledge such as vacuum vapor deposition method, sputtering method and CVD method. When organic substance, inorganic substance which is used in, as for film thickness of positive hole transport layer, the usually, being a 10 to 200 nm, it is a preferably 20 to 80 nm.

[0033] Regarding to this invention, with anode 2 and positive hole transport layer 5, prevention of the leakage current and decrease of positive hole injection barrier, improvement or other because of the adhesion, it is possible to provide interfacial layer 6. As this kind of interfacial layer material, 4, 4', 4" - tris [N - (3 -

ルアミン (以下MTDATAという) や4, 4', 4"-トリリス (N, Nジフェニルアミノ) トリフェニルアミン (以下TDATAという) や銅フタロシアニン等が好ましく使用できる (特開平4-308688)。この界面層を設けるときの膜厚は、5~100nmで好ましく使用できる。

【0034】有機発光層3の上には、陰極4が設けられる。陰極には公知の有機EL用の陰極も含め種々のものが使用できる。例えば、マグネシウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム等がある。

【0035】本発明においては、発光層3と陰極4との間に必要に応じて電子輸送層7を設けることができる。この電子輸送性物質としては、電子親和力が大きく電子の移動度が大きい物質が必要であり、このような条件を満たす物質は、シクロペンタジエン誘導体 (特開平2-289675)、オキサジアゾール誘導体 (特開平2-216791)、ビスチリルベンゼン誘導体 (特開平1-245087)、p-フェニレン化合物 (特開平3-33183)、フェナントリン誘導体 (特開平5-331459)、トリアゾール誘導体 (特開平7-90260) などが挙げられる。

【0036】これらの層は、有機EL素子として機能する範囲内であれば、その層自体が複数の層で形成されていたり、それらの層間にさらに他の層を挟んだりしてもよい。

【0037】本発明の有機EL素子においては、大気における保存安定性、駆動安定性を確保するために、さらにその外側を高分子膜で被覆したりガラス封止により大気中の酸素や水分から遮断してもよい。本発明の有機EL素子は、全面発光体として使用して、液晶表示素子のバックライトや壁面照明素子として使用したり、パターンニングして画素を形成し、ディスプレイとして使用したりできる。

【0038】

【実施例】以下、本発明の具体的な態様を実施例及び比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0039】「例1 (実施例)」ガラス基板上にITOを膜厚200nmで蒸着して陽極2 (シート抵抗7Ω/□) を形成した。この陽極2上に、真空蒸着法に

methylphenyl) - N - phenylamino} triphenyl amine which is a derivative of triphenyl amine (MT DATA below you call) and you can use 4, 4', 4"-tris {N,N diphenylamino} triphenyl amine (TDA TA below you call) and copper phthalocyanine etc desirably (Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 308688). When providing this interfacial layer, you can use membrane thickness, desirably with the 5 to 100 nm.

[0034] It can provide cathode 4 on organic luminescent layer 3. It includes also cathode for organic EL of public knowledge to cathode and can use various ones. for example magnesium-aluminum alloy, magnesium-silver alloy, magnesium-indium alloy, there is an aluminum-lithium alloy and an aluminum etc.

[0035] Regarding to this invention, it is possible to provide according to need electron transport layer 7 with the luminescent layer 3 and cathode 4. As this electron transport ability substance, electron affinity to be large substance where mobility of the electron is large is necessary, as for substance which fills up this kind of condition, you can list cyclopentadiene derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 289675), oxadiazole derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 216791), bisstyryl benzene derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 - 245087), p-phenylene compound (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 33183), the phenanthroline derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 331459) and triazole derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 90260) etc.

[0036] If these layers are inside range which functions as organic electroluminescent element, the layer itself being formed at layer of plural, it reaches, furthermore impossible to put between other layer to those interlayer.

[0037] Regarding organic electroluminescent element of this invention, in order to guarantee storage stability and the drive stability in atmosphere, furthermore it covers outside with the polymer film and/or it is possible to block from oxygen and moisture in atmosphere with glass seal. Using, as entire surface light emitter using organic electroluminescent element of this invention, patterning doing as the backlight and wall surface illumination element of liquid crystal display element, it can form pixel, it can use as display.

[0038]

[Working Example(s)] Below, exemplary embodiment of this invention is explained with Working Example and Comparative Example, but the this invention is not limited in these.

[0039] "Example 1 (Working Example)" On glass substrate vapor deposition doing ITO with film thickness 200 nm, it formed the anode 2 (sheet resistance 7 Ω/square).

より銅フタロシアニンを膜厚15 nmに蒸着して界面層6を形成した。次いで、TPDを膜厚45 nmに蒸着して正孔輸送層5を形成した。

【0040】次いで、8-オキシキノリンのアルミニウム錯体であるALQと、9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)と、蛍光性有機材料であるDCM1とを異なる蒸着ボートを用いて膜厚60 nmに共蒸着して発光層3を形成した。発光層3中のDPAの濃度は5モル%、DCM1の濃度は1.8モル%、ALQの濃度は93.2モル%であった。最後に、MgとAgを共蒸着して膜厚200 nmのMgAg(10:1)陰極合金を形成して有機EL素子を作製した。

【0041】「例2(比較例)」DPAを用いず、発光層3中のDCM1の濃度1.8モル%、ALQの濃度98.2モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0042】「例3(比較例)」DPAの代わりにアントラセンを用いて、発光層3中のアントラセンの濃度5モル%、DCM1の濃度1.8モル%、ALQの濃度93.2モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0043】「例4(実施例)」DPAの代わりに式(4)で表される9,10-ジフェニルアントラセン系化合物を用いて、発光層3中の式(4)の化合物の濃度8モル%、DCM1の濃度1モル%、ALQの濃度91モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0044】

On this anode 2, vapor deposition doing copper phthalocyanine in film thickness 15 nm with vacuum vapor deposition method, it formed interfacial layer 6. Next, vapor deposition doing TPD in film thickness 45 nm, it formed positive hole transport layer 5.

[0040] Next, ALQ and 9,10-di phenyl anthracene (DPA) and is a fluorescence organic material DCM1 which are aluminum complex of 8-oxy quinoline codeposition doing in film thickness 60 nm making use of the vapor deposition boat which differs, it formed luminescent layer 3. As for concentration of DPA in luminescent layer 3 as for concentration of the 5 mole% and DCM1 as for concentration of 1.8 mole% and ALQ it was 93.2 mole%. Lastly, codeposition doing Mg and Ag, forming Mg Ag (10:1) cathode alloy of the film thickness 200 nm, it produced organic electroluminescent element.

[0041] "Example 2 (Comparative Example)" DPA was not used, concentration 1.8 mole% of DCM1 in luminescent layer 3, other than thing which it tries to become concentration 98.2 mole% of ALQ the organic electroluminescent element was produced with as similar to Example 1.

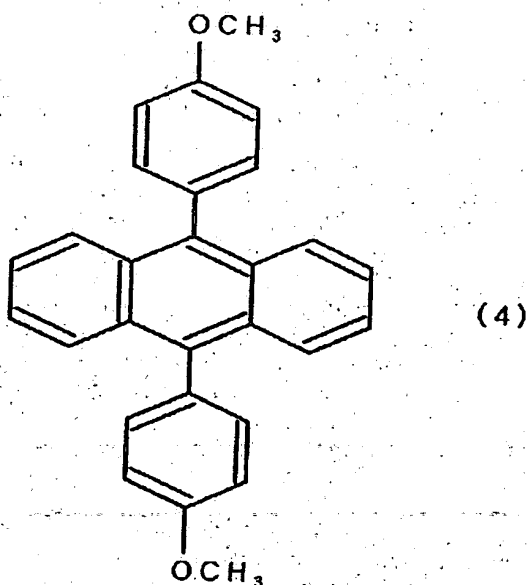
[0042] "Example 3 (Comparative Example)" Making use of anthracene, concentration 5 mole% of anthracene in luminescent layer 3, the concentration 1.8 mole% of DCM1, other than thing which it tries to become the concentration 93.2 mole% of ALQ organic electroluminescent element was produced in place of DPA with as similar to Example 1.

[0043] "Example 4 (Working Example)" Making use of 9,10-di phenyl anthracene compound which in place of DPA is displayed with Formula (4), concentration 8 mole% of compound of Formula (4) in luminescent layer 3, the concentration 1 mole% of DCM1, other than thing which it tries to become the concentration 91 mole% of ALQ organic electroluminescent element was produced with as similar to the Example 1.

[0044]

【化4】

[Chemical Formula 4]



【0045】「例5（実施例）」DCM1の代わりにニールレッドを用いて、発光層3中のDPAの濃度5モル%、ニールレッドの濃度1.5モル%、ALQの濃度93.5モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0046】「例6（実施例）」DPAの代わりにルブレンを用いて、発光層3中のルブレンの濃度5モル%、DCM1の濃度1.8モル%、ALQの濃度93.2モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0047】「例7（比較例）」DPAの代わりにナフタセンを用いて、発光層3中のナフタセンの濃度5モル%、DCM1の濃度1.8モル%、ALQの濃度93.2モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0048】「例8（実施例）」DCM1の代わりにクマリン-6を用いて、発光層3中のDPAの濃度5モル%、クマリン-6の濃度1.8モル%、ALQの濃度93.2モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0049】「例9（実施例）」DCM1の代わりにキナクリドンを用いて、発光層3中のDPAの濃度5

[0045] "Example 5 (Working Example)" Making use of Nile Red, concentration 5 mole% of DPA in luminescent layer 3, the concentration 1.5 mole% of Nile Red, other than thing which it tries to become the concentration 93.5 mole% of ALQ organic electroluminescent element was produced in place of DCM1 withas similar to Example 1.

[0046] "Example 6 (Working Example)" Making use of rubrene, concentration 5 mole% of rubrene in luminescent layer 3, the concentration 1.8 mole% of DCM1, other than thing which it tries to become the concentration 93.2 mole% of ALQ organic electroluminescent element was produced in place of DPA withas similar to Example 1.

[0047] "Example 7 (Comparative Example)" Making use of naphthacene, concentration 5 mole% of naphthacene in luminescent layer 3, the concentration 1.8 mole% of DCM1, other than thing which it tries to become the concentration 93.2 mole% of ALQ organic electroluminescent element was produced in place of DPA withas similar to Example 1.

[0048] "Example 8 (Working Example)" Making use of coumarin - 6, concentration 5 mole% of DPA in luminescent layer 3, the concentration 1.8 mole% of coumarin - 6, other than thing which it tries to become the concentration 93.2 mole% of ALQ organic electroluminescent element was produced in place of DCM1 withas similar to Example 1.

[0049] "Example 9 (Working Example)" Making use of quinaldine, concentration 5 mole% of DPA in

モル%、キナクリドンの濃度1.7モル%、ALQの濃度93.3モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0050】「例10（比較例）」発光層3中のルブレンの濃度を0.005モル%、DCM1の濃度を1.8モル%、ALQの濃度98.2モル%となるようにしたこと以外は例6と同様にして有機EL素子を作製した。

【0051】「例11（比較例）」発光層3中のルブレンの濃度を35モル%、DCM1の濃度を1.8モル%、ALQの濃度63.2モル%となるようにしたこと以外は例6と同様にして有機EL素子を作製した。

【0052】上記各例で作製した有機EL素子について、駆動安定性（窒素中、 10 mA/cm^2 の一定電流で駆動したときに初期輝度が元の半分に低下するのに要した時間である半減寿命時間（時間））と、輝度が半減後の発光効率（ lm/W ）に関する測定結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

	半減寿命時間	発光効率
例 1	550時間	1.2 lm/W
例 2	83時間	0.2 lm/W
例 3	90時間	0.7 lm/W
例 4	542時間	1.3 lm/W
例 5	611時間	1.2 lm/W
例 6	1200時間	1.9 lm/W
例 7	98時間	0.8 lm/W
例 8	950時間	2.5 lm/W
例 9	983時間	3.1 lm/W
例 10	120時間	0.5 lm/W
例 11	25.8時間	0.6 lm/W

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では発光層に有機発光性物質として8-オキシキノリン系錯体を用い、これに9,10-ジフェニルアントラセン系

luminescent layer 3, the concentration 1.7 mole% of quinacridone, other than thing which it tries to become the concentration 93.3 mole% of ALQ organic electroluminescent element was produced in place of DCM1 with as similar to Example 1.

[0050] "Example 10 (Comparative Example)" Concentration of rubrene in luminescent layer 3 concentration of 0.005 mole% and the DCM1 other than thing which it tries to become concentration 98.2 mole% of the 1.8 mole% and ALQ organic electroluminescent element was produced with as similar to the example 6.

[0051] "Example 11 (Comparative Example)" Concentration of rubrene in luminescent layer 3 concentration of 35 mole% and the DCM1 other than thing which it tries to become concentration 63.2 mole% of the 1.8 mole% and ALQ organic electroluminescent element was produced with as similar to the example 6.

[0052] Drive stability (When in nitrogen, driving with constant current of 10 mA/cm^2 , half life time which is a time when it requires because initial luminance decreases to the original half (time)) with measurement result luminance regarding light emission efficiency (lm/W) after reducing by half is shown in Table 1 concerning organic electroluminescent element which is produced with above-mentioned each example.

[0053]

[Table 1]

[0054]

[Effects of the Invention] As above explained, with this invention to luminescent layer 9,10-di phenyl anthracene compound and/or rubrene compound the 0.01 to 30

化合物及び／又はルブレン系化合物を、0.1～30モル%含有させている。これにより、発光層内の励起子の再結合効率の低下を抑制でき、高い発光効率と寿命に優れた有機EL素子を得ることができる。特に、長波長側の蛍光性有機材料をこれに組合せることにより長寿命の橙色～赤色の発光も得られ、フルカラー表示可能になる。本発明は、その効果を損しない範囲内で、種々の応用ができる。

【図面の簡単な説明】

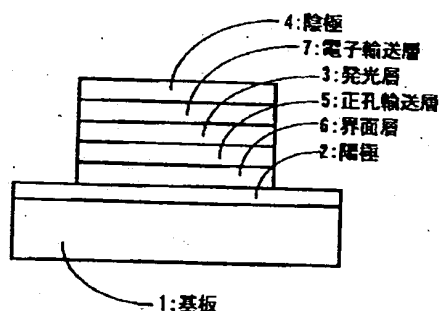
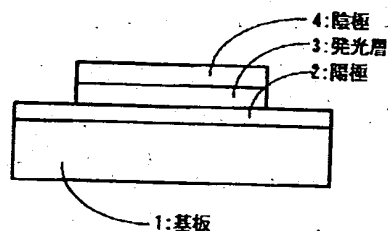
【図1】本発明の有機EL素子の基本的な例の側面図

【図2】本発明の有機EL素子の応用例の側面図。

【符号の説明】 1：基板 2：陽極 3：発光層

4：陰極 5：正孔輸送層 6：界面層 7：電子輸送層

【図1】



【図2】

mole% is contained in this making use of 8 - oxy quinoline complex as organic luminescent substance. Because of this, be able to control decrease of recombination efficiency of exciton inside luminescent layer, organic electroluminescent element which is superior in highlight emission efficiency and lifetime can be acquired. Especially, also light emitting of amber color to red color of long life is acquired the fluorescence organic material of long wavelength side by union doing in this, becomes full color display possible. Inside range which does not lose effect, various application cando this invention.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] Side view of fundamental example of organic electroluminescent element of this invention.

[Figure 2] Side view of application example of organic electroluminescent element of this invention.

[Explanation of Reference Signs in Drawings] 1: Substrate 2: Anode 3: Luminescent layer

4: Cathode 5: Positive hole transport layer 6: Interfacial layer 7: Electron transport layer

[Figure 1]

[Figure 2]